

MODIFIED POLYOLEFIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE MODIFIED POLYOLEFIN

Patent number: JP7025943
Publication date: 1995-01-27
Inventor: SHIMIZU YUICHI; others: 01
Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP
Classification:
- international: C08F8/46; C08L23/02; C08L23/26
- european:
Application number: JP19930170578 19930709
Priority number(s):

Abstract of JP7025943

PURPOSE: To obtain a modified polyolefin composed of ethylene polymer, etc., graft-modified with an unsaturated carboxylic acid (or its functional derivative), having a specific flexural modulus and a specific tensile strength at break, exhibiting excellent stretchability and flexibility and useful for packaging film, etc.

CONSTITUTION: This modified polyolefin having a flexural modulus of $\leq 1,000 \text{ kgf/cm}^2$ and a tensile strength at break of $\geq 100 \text{ kgf/cm}^2$ is produced by graft-modifying a polyolefin selected from ethylene polymer and propylene polymer with an unsaturated carboxylic acid (or its functional derivative) such as acrylic acid. This thermoplastic resin composition is composed of (A) 99-70wt.% of a polyolefin selected from ethylene polymer and propylene polymer, (B) 1-30wt.% of a polar resin such as polyamide and (C) 1-15wt.% of the above modified polyolefin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-25943

(43)公開日 平成7年(1995)1月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/46	M H W			
C 0 8 L 23/02	L C G			
23/26	L D A			
// (C 0 8 L 23/02				
101: 02				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-170578

(22)出願日 平成5年(1993)7月9日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 清 水 雄 一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 服 部 正 文

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 変性ポリオレフィンおよび該変性ポリオレフィン含有熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 変性ポリオレフィンと極性樹脂およびポリオレフィンを含有してなる熱可塑性樹脂組成物において、少ない添加量で延性および屈曲性能等の機械的性質をより一層の改良することのできる変性ポリオレフィンの提供、ならびに延性および屈曲性能等の機械的性質の改良がなされた熱可塑性樹脂組成物の提供。

【構成】 エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれたポリオレフィンを不飽和カルボン酸またはそのカルボキシル基に関する機能的誘導体によってグラフト変性したものからなり、曲げ弾性率が 1000kgf/cm^2 以下であり、引張破断強度が 100kgf/cm^2 以上であること、を特徴とする変性ポリオレフィン、ならびに、この変性ポリオレフィン、極性樹脂、およびポリオレフィンを含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれたポリオレフィンを不飽和カルボン酸またはそのカルボキシル基に関する機能的誘導体によってグラフト変性したものからなり、曲げ弾性率が 1000kgf/cm^2 以下であり、引張破断点強度が 100kgf/cm^2 以上であることを特徴とする、変性ポリオレフィン。 *

(a) エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれたポリオレフィン

99~70重量%

(b) 極性樹脂

1~30重量%

(c) エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれたポリオレフィンを不飽和カルボン酸またはそのカルボキシル基に関する機能的誘導体によってグラフト変性したものからなり、曲げ弾性率が 1000kgf/cm^2 以下であり、引張破断点強度が 100kgf/cm^2 以上である変性ポリオレフィン 1~15重量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、変性ポリオレフィンに、またこの変性ポリオレフィン、極性樹脂、およびポリオレフィンを含有してなる延性および屈曲性能に優れた熱可塑性樹脂組成物、に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、食品、薬品等の包装に用いられるフィルム、ボトル、カップ、工業薬品用ボトル、缶および自動車用ガソリタンク等は、各樹脂の特性（成形性、ガス透過性または価格等）を最大限に引き出すため、ポリオレフィンと極性樹脂（ナイロンまたはエチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物等）との積層体、例えば、共押出し成形や押出しラミネート成形品等、が用いられ、またカーペット類もナイロン、ポリエステル等の繊維の基材としてポリオレフィンが用いられるなど、ポリオレフィンと極性樹脂が積層されて使用されるのが一般的になりつつある。

【0003】この様な積層構造を有する資材を得る際に、いわゆるバリまたは耳等の有効利用できない部分の発生は不可避であり、これが製品コストを高くし、用途が制限されたり、ある場合には、環境問題を発生する場合があるため、当該業界では、この従来有効利用できなかった部分を有効利用する技術の開発が強く望まれている。

【0004】すなわち、極性樹脂とポリオレフィンの積層構造物のバリや耳等を溶融混練などの手法によりリサイクルすることが当然考えられようが、これら極性樹脂とポリオレフィンを溶融混練した熱可塑性樹脂組成物は、極性樹脂とポリオレフィン等の極性の少ない樹脂の親和性、相溶性が劣るために、延性および屈曲性能等の機械的強度や成形加工性等を兼ね備えたものは得られず、それ自身としての、またパージンの極性樹脂やポリオレフィンに配合した場合は当該化合物としての商品価値を低下させてしまう欠点を有するからである。この欠点は、機械的強度において特に著しい。

2

*【請求項2】下記の(a)成分、(b)成分および(c)成分を含んでなることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物。
(ただし、組成の重量%は、(a)成分および(b)成分については両者の合計を100重量%としたものであり、(c)成分については(a)成分および(b)成分の合計に対する重量%である。)

【0005】従来、これらの問題を解決するための方法として、相溶化剤としてポリオレフィンを不飽和カルボン酸等で変性した変性ポリオレフィンを添加する方法、あるいは低結晶性もしくは不飽和カルボン酸等で変性した変性ポリオレフィンを添加する方法等が提案されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術による変性ポリオレフィンと極性樹脂およびポリオレフィンを溶融混練した熱可塑性樹脂組成物においては、本発明者らの知る限り、いずれの方法も延性および屈曲性能が必ずしも満足いくものではない。また従来の方法で、延性および屈曲性能が十分なものを得るには変性ポリオレフィンを多量に添加しなければならず、経済的に不利である。

【0007】従って、本発明の目的は、変性ポリオレフィンと極性樹脂およびポリオレフィンを含有してなる熱可塑性樹脂組成物において、少ない添加量で延性および屈曲性能等の機械的性質のより一層の改良を可能にする変性ポリオレフィンを提供すること、である。

【0008】更に本発明のもうひとつの目的は、変性ポリオレフィンと、極性樹脂とポリオレフィンを含有してなる熱可塑性樹脂組成物であって、延性および屈曲性能等の機械的性質のより一層の改良がなされた熱可塑性樹脂組成物を提供すること、である。

【0009】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】本発明者らは、上記した課題を解決すべく変性ポリオレフィンについて鋭意検討した結果、以下に示す特定の変性ポリオレフィンを使用することにより上記課題を解決しうることを見出して、本発明を成すに至った。

【0010】<要旨>すなわち、本発明による変性ポリオレフィンは、エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれたポリオレフィンを不飽和カルボン酸またはそのカルボキシル基に関する機能的誘導体によって

3

グラフト変性したものからなり、曲げ弾性率が1000kgf/cm² 以下であり、引張破断点強度が 100kgf/cm² 以上であること、を特徴とするものである。

【0011】また、本発明による熱可塑性樹脂組成物は、下記の (a) 成分、(b) 成分および(c) 成分を含んで*

(a) エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれたポリオレフィン

99~70重量%

(b) 極性樹脂

1~30重量%

(c) エチレン系重合体およびプロピレン系重合体から選ばれたポリオレフィン

を不飽和カルボン酸またはそのカルボキシル基に関する機能的誘導体によってグラフト変性したものからなり、曲げ弾性率が1000kgf/cm² 以下であり、引張破断点強度が 100kgf/cm² 以上である変性ポリオレフィン

1~15重量%。

【0012】<効果>本発明による変性ポリオレフィンは、極性樹脂と共にポリオレフィンに少量配合すると対象ポリオレフィンの延性および屈曲性能の機械的性質のより一層の改良を可能にすることができるため、これら三成分を含んでなる熱可塑性樹脂組成物は自動車部品、家電部品または包装材料等の樹脂組成物およびそれをリサイクルするときに配合する変性ポリオレフィンとして好適である。

【0013】また、本発明による変性ポリオレフィンは極性樹脂との接着性があるため、極性樹脂とポリオレフィンからなる多層構造物の接着性樹脂として用いることができ、この変性ポリオレフィンを接着層とする多層構造物は何等特別な処理をすることなくリサイクルすることができる。

【0014】さらに、本発明による熱可塑性樹脂組成物は、延性および屈曲性能などの機械的性質が要求される包装材料または日用品などに好適である。

【0015】本発明の変性ポリオレフィンは、極性樹脂およびポリオレフィンを含有してなる熱可塑性樹脂組成物に添加することで、延性および屈曲性能の改良に大きな効果を発揮する。

【0016】このような効果が得られる理由は、本発明の変性ポリオレフィンが極性樹脂との親和性に優れ、極性樹脂とポリオレフィンがとる海島構造における界面に選択的に集中することが可能になり、界面に発生する応力歪みの吸収能力および対抗力に優れるためであると考えられる。

【0017】[発明の具体的説明]

[変性ポリオレフィン]

<ポリオレフィン (その一)>本発明 (第一の発明) において不飽和カルボン酸で変性したものとして使用するポリオレフィンは、エチレン系またはプロピレン系のものである。すなわち、このポリオレフィンは、エチレンまたはプロピレンの単独重合体、および、これらのオレフィン (一方または両者) を優位成分とする共重合体を代表的なものとするものである。

【0018】後者の場合のコモノマーとしては、エチレンまたはプロピレンの外には、1-ブテン、1-ヘキセン、

4

*なること、を特徴とするものである。(ただし、組成の重量%は、(a)成分および (b)成分については両者の合計を 100重量%としたものであり、(c)成分については (a) 成分および (b)成分の合計に対する重量%である。)

1-ヘプテン、1-オクテンおよび4-メチル-1-ペンテン等の炭素数12まで、好ましくは 8まで程度、の α -オレフィン、共役または非共役ジエン (好ましくは後者)、ビニルエステル、不飽和有機酸またはその誘導体ならびにビニルシラン等を挙げることができる。

【0019】この場合の非共役ジエンの具体例としては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンおよび1,9-デカジエン等、ビニルエステルの具体例としては酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニルが、不飽和有機酸またはその誘導体の具体例としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸、就中アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸その他、およびそのエステル (好ましくは低級アルキルエステル)、酸無水物、酸ハライドその他が、ビニルシランの具体例としてはビニルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシランが、挙げられる。これら共重合体は、各群内および (または) 群間において併用することができる。

【0020】共重合体はランダム、ブロックあるいはグラフトのいずれの結合様式のものでもよい。これらのポリオレフィンは、2種以上を混合して用いることもできる。

【0021】ポリオレフィンの具体例を挙げれば、高、中、および低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、プロピレン/1-ブテン共重合体、プロピレン/エチレン/1-ブテン共重合体、プロピレンと炭素数 5~12の α -オレフィンと場合によりエチレンまたは1-ブテンとからなる共重合体、エチレン/非共役ジエン共重合体、プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/1-ブテン/非共役ジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルトリメトキシシラン共重合体、およびエチレン/メタクリル酸メチル共重合体等が代表的なものである。

【0022】これらの中ではエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/1-ヘキセン共重合体およびプロピレン/1-ブテン共重合体が好

ましい。

【0023】＜変性ポリオレフィン＞エチレン系重合体およびプロピレン系重合体からなる群から選ばれたポリオレフィン（その詳細は前記した通り）を不飽和カルボン酸またはそのカルボキシル基に関する機能的誘導体（以下、不飽和カルボン酸等ということがある）によってグラフト変性したものからなる。

【0024】グラフト変性処理は幹を構成すべきポリオレフィンに対して比較的少量の不飽和カルボン酸ないしその誘導体を反応させることからなるので、グラフト変性産物は不飽和カルボン酸等がグラフト結合した理想的なグラフト共重合体の外に不飽和カルボン酸等がグラフト結合しないポリオレフィンを含む混合物であることが普通である。また、グラフト変性が幹重合体をその存在下に枝重合体を形成すべき単量体、すなわち本発明では不飽和カルボン酸など、を重合させることによって行うところより、枝重合体を形成すべき単量体が枝とならずにそれ自体の重合体となることが避け難い。

【0025】従って、本発明にいう「変性ポリオレフィン」は不飽和カルボン酸等がグラフト結合したもの、し
ないものならびに不飽和カルボン酸などのそれ自体の重合体の混合物を包含するものである。

【0026】なお、不飽和カルボン酸等が結合していないポリオレフィンおよび（または）不飽和カルボン酸のそれ自身の重合体を上記のような不可避免的なものとしてでなく、目的意識的に配合してもよいことはいうまでもなく、そのような配合物も本発明（第一の発明）の一実施態様である。

【0027】さて、ポリオレフィンの変性用モノマーとしての不飽和カルボン酸は、当該不飽和カルボン酸およびそのカルボキシル基に関する機能的誘導体、である。

【0028】不飽和カルボン酸としては、一塩基性または二塩基性の α 、 β -不飽和カルボン酸が代表的であり、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸、がある。

【0029】カルボキシル基に関してのこれらの不飽和カルボン酸の機能的誘導体には、エステル、好ましくは低級アルキルエステル、アミド（N-置換アミドを含む）、イミド（一塩基カルボン酸の場合は、混合イミドを含む）、酸無水物（一塩基カルボン酸の場合は、混合無水物を含む）、酸ハライド、好ましくはマレイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸その他、を例示することができる。

【0030】これらの変性用モノマーの中では不飽和ジカルボン酸または、その酸無水物が好適であり、特に無水マレイン酸が好適である。

【0031】不飽和カルボン酸等のグラフト量は通常用いられている範囲、すなわち0.01~10重量%が好ましく、0.05~7重量%がより好ましく、0.1~5重量%が特に好ましい（重量%は、変性ポリオレフィン重量基

準）。

【0032】グラフト量が0.01重量%未満のものは、この変性ポリオレフィンを本発明（第二の発明）に従って改質剤として使用するとき、極性樹脂と変性ポリオレフィンとの相溶化が不十分になり易く、得られる熱可塑性樹脂組成物の延性および屈曲性能の改良は難しい場合が多い。

【0033】一方、10重量%を超えても、延性および屈曲性能の改良は頭打ちとなり、むしろ経済性を考慮して不必要である場合が多い。

【0034】上記の変性ポリオレフィンを製造するにあたっては、上述のポリオレフィンを適当な溶媒に懸濁あるいは溶解させ、これに上記不飽和カルボン酸等およびラジカル発生剤を加えて加熱攪拌する方法（懸濁法、溶液法）、あるいはポリオレフィンと不飽和カルボン酸等ならびにラジカル発生剤を予め混合し、押出機、パンバリミキサーまたはニーダ等を用いて熔融混練する方法などがあるが、本発明の趣旨のなかで、特に限定されるものではない。

【0035】上記のラジカル発生剤としては、有機過酸化化合物あるいはアゾ化合物等が挙げられ、具体的には（イ）ジアシルペルオキシド、例えばイソブチリルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、クロロベンゾイルペルオキシド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドおよびベンゾイルペルオキシド等、（ロ）ジアルキルペルオキシド、例えばジミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ターシャリーブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ターシャリーブチルペルオキシ）ヘキシン-3,1-3-ビス（ターシャリーブチルペルオキシ=イソプロピル）ベンゼン、ターシャリーブチルミルペルオキシドおよびジターシャリーブチルペルオキシド等、（ハ）ペルオキシケタール、例えば1,1-ジターシャリーブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジターシャリーブチルペルオキシ=シクロヘキサンおよび2,2-ジ（ターシャリーブチルペルオキシ）ブタン等、（ニ）アルキルペルエステル、例えばターシャリーブチルペルオキシ=ビバレート、ターシャリーブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルペルオキシ=イソブチレート、ターシャリーブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルペルオキシアセテートおよびターシャリーブチルペルオキシベンゾエート等、（ホ）ペルカーボネート、例えばジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートおよびターシャリーブチルペルオキシイソプロピルカーボネート等、（ヘ）アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾイソブチレート等、が挙げられる。

【0036】ラジカル発生剤の使用量は、100重量部に

対して通常用いられる範囲の量、すなわち 0.001～2重量部、が好ましい。

【0037】ラジカル発生剤の使用量が不足すると、得られる変性ポリオレフィンのグラフト量の不足を招くことがあるので0.001重量部以上であることが好ましい。一方、ラジカル発生剤の量が過剰であるとラジカル発生剤の分解生成物、ポリオレフィンの架橋または分子切断等により得られる変性ポリオレフィンの物性が低下するので2重量部以下であることが好ましい。

【0038】上述ポリオレフィンのグラフト反応温度は通常行われている範囲、即ち60～350℃、好ましくは80～250℃、の範囲が好ましい。

【0039】反応温度が低すぎると、グラフト反応時間の増加、グラフト量の低下等を招き経済的にも不利になりやすいので、反応温度は60℃以上であることが好ましい。

【0040】一方、反応温度が高すぎると、反応が急激に進んだり、ポリオレフィンの架橋または分子切断等が起こり、得られる変性ポリオレフィンの物性が低下することがあるので反応温度は350℃以下であることが好ましい。

【0041】本発明による変性ポリオレフィン、その化学的自体は上記した通りであるが、この変性ポリオレフィンはその物性値によっても特定される。

【0042】すなわち、本発明による変性ポリオレフィンは、曲げ弾性率と引張破断点強度のバランスが取れたものであり、曲げ弾性率が1000kgf/cm²以下、好ましくは20～1000kgf/cm²、より好ましくは50～800kgf/cm²であり、引張破断点強度は、100kgf/cm²以上、好ましくは100～350kgf/cm²、より好ましくは150～300kgf/cm²、であるものである。この発明による変性ポリオレフィンは、引張破断点強度および曲げ弾性率の組み合わせにおいて、従来のものと比べて有意に異なったものであると思われる。

【0043】曲げ弾性率が20kgf/cm²未満のものは十分な引張破断点強度の変性ポリオレフィンとすることが現状の重合技術では困難であり、経済性を考慮すると、曲げ弾性率が20kgf/cm²以上であることが好ましい。

【0044】一方、曲げ弾性率が1000kgf/cm²を超えるものは、変性ポリオレフィンの少量添加(15重量部以下)では熱可塑性樹脂組成物の延性および屈曲性能の改良が頭打ちとなるので、曲げ弾性率が1000kgf/cm²以下である必要がある。

【0045】引張破断点強度が100kgf/cm²未満のものは、変性ポリオレフィンの添加量に関係なく熱可塑性樹脂組成物の延性および屈曲性能の改良が頭打ちとなるので、引張破断点強度が100kgf/cm²以上であることが必要である。

【0046】一方、引張破断点強度が350kgf/cm²を超えるものについては、同時に曲げ弾性率20～1000kgf/cm

²を満たす変性ポリオレフィンを得ることが現状重合技術では困難であり、経済性を考慮すると、引張破断点強度が350kgf/cm²以下であることが好ましい。

【0047】本発明(第一の発明)による変性ポリオレフィンは、必要に応じて多少の架橋構造を有するとしても、本質的には熱可塑性樹脂である。従って、熱可塑性樹脂に慣用される各種の改変を行うことができる。従って、この変性ポリオレフィンには、充填剤、耐候ないし耐酸化安定剤、滑剤、染料、その他を配合することができる。

【0048】また、被変性ポリオレフィンおよび(または)使用不飽和カルボン酸等に関して異なる変性ポリオレフィンをブレンドしたものも本発明(第一の発明)の範疇に入る実施例である。

【0049】[変性ポリオレフィンの利用/熱可塑性樹脂組成物]本発明による変性ポリオレフィンは曲げ弾性率と引張破断点強度のバランスのとれた熱可塑性樹脂であることは前記したところであって、この性質を利用して、たとえば成形材料として各種の分野に使用することができる。

【0050】このような利用の仕方に加えて、本発明による変性ポリオレフィンは各種の熱可塑性樹脂に対する改質剤として、あるいは非極性樹脂、特にポリオレフィン、と極性樹脂との相溶化剤として、使用することができる。

【0051】改質すべき対象熱可塑性樹脂の代表的なものはポリオレフィン(その定義ないし内容はポリオレフィンについて前記したところと同じ)であるが、さらに具体的には本発明(第二の発明)に従って極性樹脂をも配合したポリオレフィンである。

【0052】<ポリオレフィン(その2)>本発明(第二の発明)によって前記の変性ポリオレフィンで改質して熱可塑性樹脂組成物を形成させるべきポリオレフィンは、変性ポリオレフィンに関して前記したポリオレフィンの範疇から選ばれる。変性ポリオレフィンに関して好ましいポリオレフィンは、第二の発明による熱可塑性樹脂組成物の成分としても一般に好ましい。

【0053】特に好ましいポリオレフィンは、主モノマーが変性ポリオレフィンの主モノマーと同一であるものである。

【0054】<極性樹脂>本発明における極性樹脂とは、本発明の変性ポリオレフィンと結合可能な、具体的にはこの変性ポリオレフィン上のカルボキシル基またはその機能的な誘導体と直接的または間接的に結合可能な、官能基を有する樹脂の総称である。

【0055】そのような官能基の具体例としては、水酸基、アミノ基、アミド基、イミド基、およびエポキシ基等を例示することができる。これら官能基を有する極性樹脂の具体例としては、ポリアミド、エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物、末端水酸基含有ポリエチレンテ

レフタレート、末端水酸基含有ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート類、ポリウレタン等、およびこれらの混合物が例示される。

【0056】これらの中では、ポリアミド、エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物、およびポリウレタンが好ましい。

【0057】ここで、ポリアミドとしては、(イ) ポリラクタム類、例えばナイロン-6、ナイロン-11 およびナイロン-12 等、(ロ) ジカルボン酸とジアミン類とから得られるポリアミド類、例えばナイロン-6,6、ナイロン-6,10 およびナイロン-6,12等、(ハ) 共重合体ポリアミド類、例えばナイロン-6/6,6、ナイロン-6/6,10、ナイロン-6/6,11、ナイロン-6/6,12、ナイロン-6/6,6/6,10、ナイロン-6/6,6/6,12 およびナイロン-6/6T (T:テレフタル酸成分) 等、が挙げられる。

【0058】また、エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物としては、エチレン含量は20~60モル%が好ましく、25~55モル%が好適であり、酢酸ビニル成分のケン化度は95モル%以上が好ましい。

【0059】また、ポリウレタンとしては、ポリカプロラクトン系、ポリエステル系、およびポリエーテル系からなる熱可塑または熱硬化樹脂等のウレタン基等の極性基を有するものが代表的である。

【0060】＜熱可塑性樹脂組成物＞本発明による熱可塑性樹脂は、変性ポリオレフィン、極性樹脂およびポリオレフィンを含んでなるものである。この場合の極性樹脂およびポリオレフィンは、パージン素材を組成物製造に利用することができることはいうまでもないが、バリや耳として供給されるものをも包含するものである。

【0061】本発明による熱可塑性樹脂組成物における変性ポリオレフィンの含有量は、ポリオレフィンと極性樹脂の合計量 100重量部に対して、1~15重量部である。

【0062】1重量部未満のものは、極性樹脂と変性ポリオレフィンとの相溶化が不十分であり、得られる熱可塑性樹脂組成物の延性および屈曲性能が向上し難い。

【0063】一方、15重量部を超えても、延性および屈曲性能の改良は頭打ちとなり、むしろ経済性を考慮して不必要である。

【0064】一方、この熱可塑性樹脂組成物における極性樹脂は、変性ポリオレフィンを配合する前の、ポリオレフィンと極性樹脂の合計量を基準にして 1~30重量%、好ましくは 1~25重量%、であり、同様にポリオレフィンの量は99~70重量%、好ましくは99~75重量%、である。

【0065】極性樹脂が 1重量%未満、すなわちポリオレフィンが99重量%を超えるものは、極性樹脂が少ないために、変性ポリオレフィンによる相溶化の必要性が少なく、たとえ変性ポリオレフィンをを用いても、延性および屈曲性能のそれ以上の向上は期待できないので極性樹

脂は最低でも 1重量%以上含まれている必要がある。

【0066】一方、極性樹脂が30重量%を超え、ポリオレフィンが70重量%未満のものは、極性樹脂が多いために、それに対して用いる変性ポリオレフィンによる相溶化が不十分になり、延性および屈曲性能の十分満足のいくものが得られにくい。

【0067】もちろん、変性ポリオレフィンを多量に使用することによって、延性および屈曲性能をあるレベルまで改良することができる場合もあるが、多量の変性ポリオレフィンをを用いることによる経済的負荷が大きすぎ、本発明の趣旨である「従来無駄になっていた部分を再有効利用する」という立場に相反するので、変性ポリオレフィンの量は15重量部以下である必要がある。

【0068】本発明（第二の発明）によるこの熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂組成物の製造に慣用される方法に従って、例えば各成分の溶融を行う方法によって、製造することができる。

【0069】また、本発明（第二の発明）による組成物も、それが本質的には熱可塑性樹脂であることに相当して、変性ポリオレフィンについて前記したような改変を行うことができることはいうまでもない。

【0070】また、変性ポリオレフィンおよび（または）極性樹脂がそれぞれ複数種からなっているてもよいこともいうまでもない。

【0071】

【実施例】次に諸例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、諸例における試験方法は次の通りである。

(1) マレイン酸グラフト量

下記の式により求めた。

$$(\text{マレイン酸グラフト量}) = 1.06 \times A_{1860} / t$$

(重量%)

ここで、

A_{1860} : 1860 cm^{-1} における吸光度

t : サンプル厚み(mm)

であり、吸光度はパーキンエルマー社製フーリエ変換赤外分光分析装置で測定した。

【0072】(2) 曲げ弾性率

ASTM、D747に従って測定した。

【0073】(3) 引張破断点強度、引張破断点伸び
2mm厚のプレスシートから作成したJIS2号1/2 ダンベル試験片を引張試験機を用いて、23℃、クロスヘッドスピード20mm/分の条件で行った。

【0074】(4) 屈曲性能試験

1mm厚のプレスシートから作成した幅 1cm、長さ 9cmの試験片をヒンジ折曲試験機を用いて23℃、荷重 1kg、折曲角度180°、折曲速度 180回/分の条件で行い、破断したときの回数を測定した。

【0075】実施例1~2

エチレン/1-ブテン共重合体 (190℃におけるメルトイ

ンデックス (以下 MI_{190} と略記する) : 3.5g/10分、密度: 0.88g/cm³) 100重量%、無水マレイン酸 0.8重量部、およびターシャリーブチルクミルベルオキシド 0.03重量部をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、エチレン/1-ブテン共重合体を無水マレイン酸で変性した。得られた変性ポリオレフィンの物性は表1に示す通りであった。

【0076】低密度ポリオレフィン (MI_{190} : 20g/10分、密度: 0.92g/cm³) と各種の極性樹脂およびこの変性ポリオレフィンを表1に示す割合でブレンドし、ラボプラストミル (東洋精機製) で窒素シール下、260℃、50 rpm、10分の条件で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この得られた熱可塑性樹脂組成物のプレスシートから上述した試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果は表1に示す通りであった。

【0077】実施例3~5

エチレン/プロピレン共重合体 (MI_{190} : 0.4g/10分、密度: 0.86g/cm³) 100重量%、無水マレイン酸 1.0重量部、およびターシャリーブチルクミルベルオキシド 0.04重量部をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、エチレン/プロピレン共重合体を無水マレイン酸で変性した。この変性エチレン/プロピレン共重合体50重量%、および変性エチレン/1-ブテン共重合体 (MI_{190} : 1.0g/10分、密度: 0.88g/cm³) 50重量%をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、変性ポリオレフィンを製造した。得られた変性ポリオレフィンの物性は表1に示す通りであった。

【0078】低密度ポリエチレン (MI_{190} : 20g/10分、密度: 0.92g/cm³) と各種の極性樹脂およびこの変性ポリオレフィンを表1に示す割合でブレンドし、ラボプラストミル (東洋精機製) で窒素シール下、260℃、50 rpm、10分の条件で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この得られた熱可塑性樹脂組成物のプレスシートから上述した試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果は表1に示す通りであった。

【0079】実施例6~8

プロピレン/エチレン共重合体 (MI_{230} : 1.0g/10分、密度: 0.89g/cm³) 100重量%、無水マレイン酸 1.0重量部、およびターシャリーブチルクミルベルオキシド 0.04重量部をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、プロピレン/エチレン共重合体を無水マレイン酸で変性した。

【0080】プロピレン/1-ブテン共重合体 (MI_{230} : 6.0g/10分、密度: 0.89g/cm³) 100重量%、無水マレイン酸 1.2重量部、およびターシャリーブチルクミルベルオキシド 0.04重量部をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、プロピレン/1-ブテン共重合体を無水マレイン酸で変性した。

【0081】この変性プロピレン/エチレン共重合体50重量%、および変性プロピレン/1-ブテン共重合体50重量%をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、変性ポリオレフィンを製造した。得られた変性ポリオレフィンの物性は表1に示す通りであった。

【0082】プロピレン/エチレン共重合体 (MI_{230} : 0.5g/10分、密度: 0.90g/cm³) と各種の極性樹脂およびこの変性ポリオレフィンを表1に示す割合でブレンドし、ラボプラストミル (東洋精機製) で窒素シール下、260℃、50 rpm、10分の条件で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この得られた熱可塑性樹脂組成物のプレスシートから上述した試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果は表1に示す通りであった。

【0083】比較例1

エチレン/プロピレン共重合体 (MI_{190} : 0.4g/10分、密度: 0.86g/cm³) 100重量%、無水マレイン酸 1.0重量部、およびターシャリーブチルクミルベルオキシド 0.04重量部をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、エチレン/プロピレン共重合体を無水マレイン酸で変性した。得られた変性ポリオレフィンの物性は表2に示す通りであった。

【0084】低密度ポリエチレン (MI_{190} : 20g/10分、密度: 0.92g/cm³) と各種の極性樹脂およびこの変性ポリオレフィンを表1に示す割合でブレンドし、ラボプラストミル (東洋精機製) で窒素シール下、260℃、50 rpm、10分の条件で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この得られた熱可塑性樹脂組成物のプレスシートから上述した試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果は表2に示す通りであった。

【0085】比較例2~5

比較例1で得た変性エチレン/プロピレン共重合体30重量%、およびエチレン/1-ブテン共重合体 (MI_{190} : 5.0g/10分、密度: 0.90g/cm³) 70重量%をブレンドし、40℃単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、変性ポリオレフィンを製造した。得られた変性ポリオレフィンの物性は表2に示す通りであった。

【0086】低密度ポリエチレン (MI_{190} : 20g/10分、密度: 0.92g/cm³) と各種の極性樹脂およびこの変性ポリオレフィンを表1に示す割合でブレンドし、ラボプラストミル (東洋精機製) で窒素シール下、260℃、50 rpm、10分の条件で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この得られた熱可塑性樹脂組成物のプレスシートから上述した試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果は表2に示す通りであった。

【0087】比較例6

エチレン/1-ブテン共重合体 (MI_{190} : 1.5g/10分、密度: 0.93g/cm³) 100重量%、無水マレイン酸 0.

5重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルクミルバルオキシ)ヘキサン0.03重量部をブレンドし、40φ単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、エチレン/1-ブテン共重合体を無水マレイン酸で変性した。得られた変性ポリオレフィンの物性は表2に示す通りであった。

【0088】エチレン/1-ブテン共重合体(MI₁₉₀ : 1.0g/10分、密度: 0.92g/cm³)と各種の極性樹脂およびこの変性ポリオレフィンを表2に示す割合でブレンドし、ラボプラストミル(東洋精機製)で窒素シール下、260℃、50 rpm、10分の条件で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この得られた熱可塑性樹脂組成物のプレスシートから上述した試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果は表2に示す通りであった。

【0089】比較例7~9

プロピレン/エチレン共重合体(MI₂₃₀ : 3.0g/10 *

*分、密度: 0.89g/cm³) 100重量%、無水マレイン酸 1.0重量部、ターシャリーブチルクミルバルオキシド0.04重量部をブレンドし、40φ単軸押出機により窒素シール下、230℃で熔融混練して、プロピレン/エチレン共重合体を無水マレイン酸で変性した。得られた変性ポリオレフィンの物性は表2に示す通りであった。

【0090】プロピレン/エチレン共重合体(MI₂₃₀ : 0.5g/10分、密度: 0.90g/cm³)と各種の極性樹脂およびこの変性ポリオレフィンを表1に示す割合でブレンドし、ラボプラストミル(東洋精機製)で窒素シール下、260℃、50 rpm、10分の条件で熔融混練して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この得られた熱可塑性樹脂組成物のプレスシートから上述した試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果は表2に示す通りであった。

【0091】

【表1】

			実 施 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
熱 可 塑 性 樹 脂 組 成 物	変性 ポリ オレ フィン	主モノマー	エチレン					プロピレン		
		曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	360		450			760		
		引張破断点強度 (kgf/cm ²)	220		190			230		
		マレイン酸グラフト量 (重量%)	0.8		0.5			1.0		
		添加量 (重量部)	3	10	15	3	3	3	3	3
	極性 樹脂	ナイロン-6 (重量%)	5	15	25	-	-	15	-	-
		ナイロン-6.6 (重量%)	-	-	-	15	-	-	15	-
		EVOH* (重量%)	-	-	-	-	15	-	-	15
	ポリ オレ フィン	主モノマー	エチレン					プロピレン		
		(重量%)	95	85	75	85	85	85	85	85
物 性	延性	引張破断点伸度 (%)	500	550	510	310	490	380	310	290
	屈曲 性能	破断回数 (回)	3200	4100	3500	1600	2500	8800	6800	6000

* : エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物

【0092】

【表2】

			比較例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
熱可塑性樹脂組成物物性	変性ポリオレフィン	主モノマー	エチレン						プロピレン		
		曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	80	600			2800		6000		
		引張破断点強度 (kgf/cm ²)	25	50			180		220		
		アクリル酸グラフト量 (重量%)	1.0	0.3			0.5		1.0		
	極性樹脂	添加量 (重量部)	3	10	15	3	3	3	3	3	3
		ナイロン-6 (重量%)	5	15	25	-	-	15	15	-	-
		ナイロン-6,6 (重量%)	-	-	-	15	-	-	-	15	-
	樹脂	EVOH* (重量%)	-	-	-	-	15	-	-	-	15
		主モノマー	エチレン						プロピレン		
	ポリオレフィン	(重量%)	95	85	75	85	85	85	85	85	85

* : エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物

実験結果のまとめ

表1および表2から明らかなように、本発明の変性ポリオレフィンと極性樹脂とポリオレフィンとを含有してなる熱可塑性樹脂組成物においては、延性（引張破断点伸度）および屈曲性能のすべてが良好であった。また、実施例における変性ポリオレフィンと比較例における変性ポリオレフィンに比べて少ない添加量でも、該熱可塑性樹脂組成物における延性（引張破断点伸度）および屈曲性能が良好であった。

【0093】これに対し、比較例の、本発明の範囲外の変性ポリオレフィンと極性樹脂とポリオレフィンを含有

してなる熱可塑性樹脂組成物においては、延性（引張破断点伸度）が低く、特に屈曲性能が悪かった。

【0094】

【発明の効果】本発明の変性ポリオレフィン、極性樹脂と共にポリオレフィンに少量配合すると、対象ポリオレフィンの延性および屈曲性能等の機械的性質の一層の改良を可能にすることができ、またこれら三成分を含んでなる熱可塑性樹脂組成物は延性および屈曲性能等の機械的性質が要求される材料として再有効利用できることは、【発明の概要】の項に前記したところである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁹
C08L 23:26)

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所